しかも加圧成形に真空加圧成形法を用いる必要もない。その他の電氣的、熱的諸性質は前報の場合とほぼ同様であった。

本研究にさいし、御指導を頂いた信州大学工学部大門信利教授、

有益な御討論、御助言をいただいた群馬大学工学部住吉義博教授、X線回折に御援助下さった名古屋大学理学部地球科学教室諏訪兼位博士に深く感謝の意を表する。

ガスクロマトグラフィーによるフッ素ガスの定量分析

(昭和45年10月26日受理)

浅井 勝一・石井 大道^{*1}

化学反応性が極めて強いフッ素をガスクロマトグラフィーで分析する方法を確立する目的でその装置および実験条件の検討をおこなった。分離カラムの固定相担体および固定相液体にはポリトリフルオルクロロエチレンの粉および油を用いた。試料導入系および流路の材質としてニッケルおよびフッ素樹脂を用いた。またニッケル製の熱伝導度型検出器を用いそのフィラメントにもニッケル線を用いた。試料量を計測するため、銅-ベリリウムダイヤフラム型圧力計を用いた。これらの装置によりフッ素試料を定量的に取り扱うことができた。その結果、フッ素の直接ガスクロマトグラフ測定においてはキャリアーガスに窒素を用いた場合、ピークの応答の逆転現象が見られるが、ヘリウムを用いた場合、検出器のセル電流値、および試料量のいかんにかかわらず原点を通る直線性のよい検量線を得た。また塩化カリウムを使用することにより酸素とフッ素の分離定量を可能とした。そして塩素に対するフッ素の相対面積感度を求めることができた。

1 緒 言

化学反応性に富んだ腐蝕性ガスとくにフッ素ガスの分析法としては、従来、その化学反応性を利用した種々の報告がある¹⁻⁴⁾。

しかし核燃料の製造および乾式再処理に関連して六フッ化ウラン中の不純物としてのフッ素、酸素、フッ化水素、三フッ化塩素そして塩素等を定量する必要があるが、これらのガスは従来の化学反応を利用する方法では同時分析ができない。

そのため、これらのガスの分析にガスクロマトグラフ法の適用が有用と考えられ、耐蝕性のある材質を用いたガスクロマトグラフにより直接分離定量する方法⁵⁻¹⁰⁾の研究がなされている。

しかし、フッ素自身の分析はほとんどなされていない。それはフッ素は酸素、四フッ化炭素などの永久ガスとガスクロマトグラフィーによって分離することが困難であるためと考えられる。

反応カラム法を用い Rochefort⁵⁾ が塩化ナトリウムのプレカラムにより永久ガス中のフッ素を(1)式の反応により塩素に変え

て液相カラムで分離定量する方法の検討をおこなっている。

著者らはフッ素自身のガスクロマトグラフィー的挙動を検討し、

^{*1} Katsuichi ASAI, Daido ISHII 名古屋大学工学部工業分析化学第一講座：名古屋市千種区不老町。

1) W. T. Miller, L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1585 (1936).

2) L. K. Nash, *Anal. Chem.*, 21, 980 (1949).

3) I. Sheft, H. H. Hyman, J. J. Katz, *Anal. Chem.*, 25, 1877 (1953).

4) S. W. Comer, *Anal. Chem.*, 36, 1693 (1964).

5) O. Rochefort, *Anal. Chim. Acta*, 29, 350 (1963).

6) J. F. Ellis, C. W. Forrest, P. L. Allen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 27 (1960).

7) A. G. Hamlin, G. Iveson, T. R. Phillips, *Anal. Chem.*, 35, 2037 (1963).

8) I. Lysyi, P. R. Newton, *Anal. Chem.*, 35, 90 (1963).

9) R. A. Lantheaume, *Anal. Chem.* 36, 486 (1964).

10) R. S. Juvet, R. L. Fisher, *Anal. Chem.*, 38, 1860 (1966).

さらにフッ素との分離が困難な酸素などの中のフッ素を定量するために塩化カリウム反応カラムを用いてフッ素を定量的に塩素に変えてからガスクロマトグラフィーにより定量する方法を検討し、フッ素の定量を可能にすることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

フッ素は市販のボンベ入りの98% フッ素を用い、酸素は市販のボンベ入りの酸素を用いた。

2.2 装 置

試料導入系およびガスクロマトグラフなど試料流路は極端に化学反応性に富むフッ素を試料とするため耐蝕性の材質でなくてはならない。ガスクロマトグラフのカラムおよび接続用の管はすべてニッケルを用いコック類はフッ素樹脂製品を用いた。検出器は熱伝導度型とし、ニッケルで製作しフィラメントにもニッケル線を用いた。試料量の計測は銅-ベリリウムダイヤフラム型の圧力計を試作し水銀マノメーターにより目盛を補正して用いた。

分離カラムの充填物には、固定相担体としてポリトリフルオルクロロエチレン(ダイフロンプラウダー, M-300), そして固定相液体としてポリトリフルオルクロロエチレン(ダイフロイル #1, #3, #10, #20, #50)を用いた。

反応カラムの充填物には市販特級試薬の塩化カリウム(28~40メッシュ)を約120°Cで1昼夜真空乾燥したのち用いた。

キャリアーガスの精製のため前処理したモレキュラーシーブ(5A)カラムをキャリアーガスのボンベのすぐ後に接続した。

真空ポンプ保護のためソーダライムトラップをその前に接続した。

2.3 実験操作

図1の試料導入系のコック(4)を用いてキャリアーガスを直接ガスクロマトグラフへ流しガスクロマトグラフを作動させる。コック(23)を閉じ、コック(19), (21)を開き真空ポンプ(17)を作動させ、コック(20)を用いサンプルループ(5)を真空にする。

図1 試料流路図

(1): キャリヤガス源(窒素またはヘリウム), (2): モレキュラシーブカラム(キャリヤガス精製用), (3): キャリヤガス圧力計, (4), (20): 四方コック, (5): サンプルループ, (6), (9), (10), (13): 三方コック, (7): 予備分離カラム, (8), (12), (16): 流路抵抗, (11): 塩化カリウム反応カラム, (15): 熱伝導度型検出器, (17): 真空ポンプ, (18): ソーダライムトラップ, (19), (21), (23), (24), (26), (27), (29), (30), (32): 二方コック, (22): 銅-ベリリウムダイヤフラム型圧力計, (25), (28), (31): 試料容器

コック (19) をとじ, このようにして試料分取の用意をしたのちコック (23) をあけサンプルループ (5) 内へ試料ガスの必要量を導き入れ, そのときの圧力を銅-ベリリウムダイヤフラム型圧力計 (22) で計測する。コック (20) を操作し, 試料ガスをサンプルループ内に封入する。次にコック (4) の操作によりガスクロマトグラフ内へキャリヤガスによりこの試料を送り込み試料導入が完了する。

直接, フッ素のガスクロマトグラフ測定をする場合の試料の流れの順序は試料導入系より (6) → (8) → (9) → (10) → (12) → (13) → (14) と流れ (15) で検出され流出する。酸素とフッ素の分離定量的の場合の試料の流れの順序は試料導入系より (6) → (7) → (9) → (10) から適当な長さおよび温度の塩化カリウム反応カラム (11) を通り (13) → (14) を通って (15) で検出され流出する。

3 結果および考察

3.1 キャリヤガス

一般にガスクロマトグラフィーで用いられているキャリヤガスのうちで, フッ素試料に対して使用し得ると考えられるものはヘリウム, 窒素そしてアルゴンである。ヘリウムは熱伝導度がアルゴンおよび窒素にくらべはるかに大きくガスクロマトグラフィーでは都合のよいガスである。アルゴンおよび窒素については熱伝導度はともに小さく類似しており, 純度および価格の点ではアルゴンより窒素の方が使いやすい。そこでフッ素試料に対してキャリヤガスとして窒素とヘリウムについてその挙動を検討した。

3.1.1 窒素を用いた場合 試料量が多くなるにしたがいピークの応答に逆転現象がみられる。これを図2に示した。この傾向は検出器のセル電流値にも依存していることがわかった。セル電流値が 294 mA と 256 mA について検討した結果, この値が小さい方がよりフッ素の検量線は直線性を失うことがわかった。これを図3に示した。

3.1.2 ヘリウムを用いた場合 有機化合物試料の場合, キャ

図2 窒素キャリヤガスに対するフッ素試料のピークの応答

測定条件 キャリヤガス: 窒素, キャリヤガス流速: 27 ml/min, カラム温度: 50°C, セル電流値: 256 mA

図3 フッ素の検量線

測定条件 キャリヤガス: 窒素, キャリヤガス流量: 27 ml/min, カラム温度: 50°C

リヤガスとして熱伝導度が試料のそれと比較的類似した値をもつガスを使用したとき, ピークの応答に逆転現象があらわれることが報告されている¹¹⁾。フッ素の熱伝導度は求められていないが窒素のそれと類似した値と仮定すると, 窒素キャリヤガスに対するフッ素試料が与える現象もこれと同様と考えれば, 窒素よりはるかに大きい熱伝導度をもつヘリウムをキャリヤガスに用い, フッ素のガスクロマトグラフ測定をすれば Bohemen ら¹²⁾の理論からこの現象は避けられるものと考えられる。そこでこの検討をした結果, 図4にみられるようにセル電流値, 試料量およびガス流速のいかににかかわらず, 原点を通る直線性のよいフッ素の検量線が得られた。結局, これらの事実からフッ素ガスの熱伝導度は窒素ガスのそれに類似した値であることが予測される。

3.2 フッ素と酸素の分離方法の検討

フッ素と酸素を直接分離できるカラムは知られていないため, まず, 塩素, 臭素, ヨウ素またフッ化ハロゲンなどに対しては効果的な分離をあたえる固定相液体, ポリトリフルオルクロロエチレンオイルを用い, 気液クロマトグラフィーの面からフッ素と酸素の分離の検討をおこなった。ポリトリフルオルクロロエチレン

11) J. M. Miller, A. E. Lawson, *Anal. Chem.*, **37**, 1348 (1965).

12) J. Bohemen, J. H. Purnell, *J. Appl. Chem.*, **8**, 433 (1958).

図 4 フッ素の検量線

測定条件 キャリヤーガス：ヘリウム，キャリヤーガス流量：27 ml/min，
カラム温度：50℃

の国産品として油状のダイフロイルがあり，これを使用した。ダイフロイルには1番低沸点の#1より各種のものがある。ダイフロイルの#1，#3，#5，#10，#20，#50の6種をそれぞれダイフロン(M-300)，28～40メッシュに20wt%被覆し，分離カラムの温度を-50℃から+50℃で，カラム長さ4m(ニッケル管，内径4mm)でフッ素と酸素の直接分離の可能性の検討をおこなった。その結果，低温度においても，キャリヤーガスの流速のいかにかわらず，フッ素はダイフロイルではほとんど分配されないことがわかった。

そこでフッ素と酸素の分離分析には分離カラムの前に反応カラムを接続してフッ素を保持容量の大きい他のハロゲンに変えて分離する方法を検討した。反応カラムの充填物として塩化カリウム，塩化ナトリウムそして臭化カリウムについて検討した。臭化カリウムの場合，フッ素が置換してできる臭素は保持容量が他の成分にくらべて大きすぎ，測定時間がかかりすぎる欠点をもつ。

実験の結果，塩化ナトリウムは塩化カリウムにくらべてフッ素量が多い場合にはその置換性能が劣ることがわかった。また，塩化カリウムは低い温度で容易に反応がおこると報告されている¹³⁾。

そこで $\text{KCl} + 1/2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{KF} + 1/2 \text{Cl}_2$ 反応を用いることにし，反応カラムの充填物として特級試薬の塩化カリウム(28～40メッシュ)を加熱(約120℃)，真空乾燥し，用いた。この充填物の粒度は小さいほどよく，また乾燥状態がよいほどフッ素との反応性は良好であるが，流路の抵抗が増すため粒度には限度がある。

試料中のフッ素を完全に塩素に変えるのに28～40メッシュの塩化カリウム反応カラムでは，フッ素量が1mg以下の場合にはカラム温度が50～60℃，カラム長が約1m(ニッケル管，内径4mm)でよく，約4mgのフッ素量ではカラム温度が115℃，カラム長が1.2m(ニッケル管，内径4mm)を必要とした。

13) H. Moissan, *Compt. Rend.*, 102, 1543 (1886).

図 5 フッ素の検量線

KCl 反応カラム使用 ($\text{KCl} + 1/2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{KF} + 1/2 \text{Cl}_2$)

図 6 塩素の検量線

反応カラムなし

表 1 測定条件

キャリヤーガス	ヘリウム
キャリヤーガス流量	27 ml/min
分離カラム	固定相担体：ダイフロン，M-300 (28～40メッシュ) 固定相液体：ダイフロイル，#50 固定相液体の被覆量：20 wt 管：ニッケル管，長さ2m，内径4mm (予備分離カラム：長さ1m，他同上)
温度	52℃
反応カラム	充填物：特級試薬，塩化カリウム (28～40メッシュ) 管：ニッケル管，長さ1m，内径4mm 温度：52℃

図5に示したように反応カラムによりフッ素を塩素に変えて測定したフッ素の検量線は原点を通るよい直線が得られた。

また，これは図6に示したように反応カラムを通さないで塩素自身のガスクロマトグラフ測定から得られた検量線とよい一致を示しており，このことからフッ素は反応カラムにより完全に塩素に変えられていることがわかった。これらの測定条件は表1に示した。

3.3 フッ素の相対面積感度

一定量のフッ素のガスクロマトグラム面積と同量のフッ素を塩化カリウム反応カラムで塩素に変えて測定したガスクロマトグラム面積の比較により塩素に対するフッ素のモル相対面積感度を求めた結果，キャリヤーガスにヘリウムを用いた場合0.74であった。

3.4 フッ素と酸素の混合試料の分析

酸素が約40%，フッ素が約20%，そしてヘリウムが約40%

表 1 フッ素と酸素等の混合試料の分析

混合試料		測定値 (%)	
		酸素	フッ素
No. 1	{	40.1	20.7
		40.1	19.7
		39.5	20.9
No. 2	{	52.9	15.4
		53.2	13.8
		52.9	14.3

混合された試料 (No. 1), 酸素が約 53%, フッ素が約 14%, そしてヘリウムが約 33% 混合された試料 (No. 2) について, 反応カラムを用いる分析法で分析し, その再現性については表 2 の結果を得た。測定条件は表 1 に示したものと同様である。

本研究に御協力願った名古屋大学工学部の加藤 博君に感謝の意を表する。

ジュレン酸化生成酸のガスクロマトグラフィーによる分析^{*1}

(昭和 45 年 12 月 10 日 受理)

中山 哲男・中村 悦郎・小口 勝也^{*2}

ジュレン酸化生成酸のうち, 主生成酸と考えられる 2,4,5-トリメチル安息香酸(mono), 2,5-ジメチルテレフタル酸(*p*), 4,6-ジメチルイソフタル酸(*m*), 4,5-ジメチルフタル酸(*o*), 5-メチルトリメリット酸(tri) およびピロメリット酸(tetra) の各メチルエステル標準物質を合成し, これらを用いて昇温ガスクロマトグラフィーによる分析法を検討した。この結果, 下記の分析条件ですべての酸を 20 分以内に分離定量することができた。

カラム: 3% OV-17, ϕ 3 mm $\times$ 2 m

カラム温度: 150 $\sim$ 220 $^{\circ}$ C, 6 $^{\circ}$ C/min 昇温

気化室および検出器温度: 250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス: ヘリウム 40 ml/min

検出器およびブリッジ電流: TCD 80 mA

重量補正係数は mono を 1.00 とすると, それぞれ, *p*: 1.08, *m*: 1.11, *o*: 1.14, tri: 1.19, tetra: 1.25 であった。さらにジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響を検討するとともに, 上記補正係数を用いて精度良い分析値がえられることを確認した。

1 緒 言

ジュレンの液相酸化に関する研究の一環として, まずガスクロマトグラフィーによる酸化中間生成酸の分析法を検討した。ジュレンの液相酸化においては, 気相酸化に比べると反応条件はおだやかで, 逐次反応的に生成されるアルコール, アルデヒドおよびフタリド環を含む生成酸の異性体まで考慮すると中間生成酸の組成は相当複雑なものと考えられる。著者らは, これら中間生成酸のうち, 比較的安定で種々の酸化段階において中間生成酸の主成分を形成するであろうと考えられるメチルカルボン酸類, すなわち, 2,4,5-トリメチル安息香酸, 2,5-ジメチルテレフタル酸, 4,6-ジメチルイソフタル酸, 4,5-ジメチルフタル酸, 5-メチルトリメリット酸および最終生成酸であるピロメリット酸のそれぞれのメチルエステル標準物質を合成し, これらを用いて昇温ガスクロマトグラフィーによる分析法を確立した。さらに, ジアゾメタンによるエステル化過程の分析値におよぼす影響を検討し, 実際の液相酸化生成酸の分析を行ない, 本分析法が充分適用できることを確認した。

ジュレンの酸化により生成する中間酸の分析に関する詳細な報告はこれまでみあたらない。太田^らはジュレンの気相酸化生成

酸をジアゾメタンでエステル化し, アピエゾン L カラムを用いたガスクロマトグラフィーにより分析しているが, 若干のメチルカルボン酸については推定しているに過ぎない。

2 実 験

2.1 装 置

分析装置は昇温プログラムを有する島津 4 APTF 型ガスクロマトグラフで, 検出器は熱伝導型検出器を用いた。ピーク面積は電子管式積分計を用いて計測した。

2.2 試 薬

1,2,4-トリメチルベンゼン, *p*-, *m*- および *o*-キシレンは当研究室で分離精製したもので, いずれもガスクロマトグラフィーによる純度は 99% 以上である。

ピロメリット酸は市販特級品をエタノールから再結晶したものを十分乾燥して用いた。

ジアゾメタンは *p*-トリルスルホニルメチルニトロソアミド²⁾ から調製した。

2.3 カラムの調製

実験には下記の 4 種のカラムを調製し用いた。

A) 5%-Ucon LB-550 X: 担体 シマライト W 60 $\sim$ 80 メッシュ, 充填量 4.8 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム A とする)

B) 10%-PEG-S: 担体 ダイアソリッド M 60 $\sim$ 80 メッシュ, 充填量 6.8 g, ステンレスカラム ϕ 3 mm $\times$ 2 m (カラム B とする)

2) Th. J. Boer, H. J. Backer, "Organic Syntheses", Vol. 34, 96 (1954), Vol. 36, 16 (1956).

*1 この報文を「ジュレンの液相酸化に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Tetsuo NAKAYAMA, Etsuro NAKAMURA, Katsuya KOGUCHI 工業技術院 公害資源研究所: 埼玉県川口市寿町。

1) 太田暢人, 加藤健次, 杉原俊行, 内村邦男, 石油誌, 9, 453 (1966)。